



WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
PCT
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A61K 6/093, 6/083, C08G 77/58 C08G 77/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/16183 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1992 (01.10.92)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00604 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 1992 (19.03.92) (30) Prioritätsdaten: G 91 03 321.7 U 19. März 1991 (19.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-8031 Seefeld 1 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Monika [DE/DE]; Walter-Bauersfeld-Str. 4, D-6908 Jena (DE). (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw. ; Postfach 86 01 09, D-8000 München 86 (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00604 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 1992 (19.03.92) (30) Prioritätsdaten: G 91 03 321.7 U 19. März 1991 (19.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-8031 Seefeld 1 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Monika [DE/DE]; Walter-Bauersfeld-Str. 4, D-6908 Jena (DE). (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw. ; Postfach 86 01 09, D-8000 München 86 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00604 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 1992 (19.03.92) (30) Prioritätsdaten: G 91 03 321.7 U 19. März 1991 (19.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-8031 Seefeld 1 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Monika [DE/DE]; Walter-Bauersfeld-Str. 4, D-6908 Jena (DE). (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw. ; Postfach 86 01 09, D-8000 München 86 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: USE OF COMPOSITIONS BASED ON ORGANICALLY MODIFIED POLYCONDENSATES OF SILICIC ACID FOR COATING TEETH AND TOOTH REPLACEMENT PARTS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN KIESELSÄURE-POLYKONDENSATEN FÜR DIE BESCHICHTUNG VON ZÄHNEN UND ZÄHNERSATZTEILEN (57) Abstract <p>Compositions for coating teeth and tooth replacement parts are made from at least one compound of formula MR_x which is soluble in the reaction medium, wherein M stands for Ti, Zr, Si, Ge, Sn or Al, R stands for halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or a chelate ligand and x is the valency of M, b) an organic silane of formula R''_nSiX_{4-n}, wherein R'' stands for alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, arylalkenyl or alkenylaryl, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or -NH groups, X stands for hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or the group -NR₂' (R' = hydrogen and/or alkyl) and n = 1, 2 or 3, and/or c) an organofunctional silane of formula $R_m''(R'''Y)_nSiX_{(4-m-n)}$, wherein R'', X and n have the above meanings, R''' stands for alkylene, phenylene, alkylphenylene or alkenylene, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or -NH groups, Y stands for halogen atoms, hydroxy, mercapto, polyol, e.g., glycol or glyceryl, possibly substituted amino, quaternary ammonium, amide, polyamide, aldehyde, keto, carboxy, carboxylic acid alkyl ester, sulphonic acid, phosphoric acid, epoxy, acryloxy or methacryloxy groups and m = 1, 2 or 3. The coatings are resistant to deposits of dental plaque.</p>				

BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung Für die Beschichtung von Zähnen und Zahnersatzteilen werden Zusammensetzungen verwendet aus (a) mindestens einer im Reaktionsmedium löslichen Verbindung der Formel (I): MR_x , in der M Ti, Zr, Si, Ge, Sn oder Al bedeutet, R Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden darstellt und x die Wertigkeit von M bedeutet, sowie (b) einem organischen Silan der Formel (II): R''_nSiX_{4-n} , in der R'' Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Arylalkenyl- oder Alkenylaryl bedeutet, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe $-NR'_2$ ($R' =$ Wasserstoff und/oder Alkyl) darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und/oder (c) einem organofunktionellen Silan der Formel (III): $R'''_m(R''''Y)_nSiX_{(4-m-n)}$, in der R'', X und n die oben gegebene Bedeutung haben, R''' Alkylen, Phenylen, Alkylenphenylen oder Alkenylen bedeutet, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, Y Halogenatome, Hydroxy-, Mercapto-, Polyol-, z.B. Glykyl- oder Glyceryl-, gegebenenfalls substituierte Amino-, quaternäre Ammonium-, Amid-, Polyamid-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy-, Carbonsäurealkylester-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Epoxy-, Acryloxy- oder Methacryloxygruppen darstellen und m den Wert 1, 2 oder 3 hat. Die Beschichtungen sind gegenüber Anlagerungen von Plaque resistent.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

1

5

Verwendung von Zusammensetzungen auf der Basis von
organisch modifizierten Kieselsäure-Polykondensaten für
die Beschichtung von Zähnen und Zahnersatzteilen

10

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Zusammensetzungen auf der Basis von organisch modifizierten Kieselsäure-Polykondensaten für die Beschichtung von Zähnen und Zahnersatzteilen.

15

Zähne und aus den verschiedensten Materialien gefertigte Zahnersatzteile unterliegen der Gefahr der Anlagerung von Plaque.

20

Aufgabe der Erfindung ist es, Zähne und Zahnersatzteile gegenüber der Anlagerung von Plaque zu schützen.

25

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung von Zusammensetzungen auf der Basis von organisch modifizierten Kieselsäure-Polykondensaten. Diese Zusammensetzungen werden auf die Zähne oder Zahnersatzteile aufgebracht und gehärtet. Die Haftung ist außergewöhnlich gut, ein Haftvermittler ist nicht notwendig.

30

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß Zusammensetzungen auf der Basis von organisch modifizierten Kieselsäure-Polykondensaten nach ihrer Härtung Überzüge auf den Zähnen und den Zahnersatzteilen geben, die gegenüber der Anlagerung von Plaque resistent sind. Dies ist deshalb überraschend, da in der deutschen Patentschrift 27 58 414 Kieselsäure-Polykondensat-Zusammensetzungen beschrieben sind als Beschichtungen von Trägermaterialien, z.B. Glasgefäßen für die Züchtung von Gewebe- und Zellkulturen.

35

1 In Spalte 3, Zeilen 32 ff. dieser Patentschrift heißt es,
daß die Zellen hierbei - vermutlich durch chemische Bin-
dungskräfte - fest auf der Unterlage gebunden sind, so
daß ein Wachstum im Zellverbund gewährleistet ist. Man
5 hätte demnach erwarten müssen, daß Überzüge auf der Basis
von Kieselsäure-Polykondensat für die vorliegenden Zwecke
vollkommen ungeeignet sind.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Zusammensetzungen auf
10 der Basis von organisch modifizierten Kieselsäure-Poly-
kondensaten umfassen

(a) mindestens eine im Reaktionsmedium lösliche Ver-
bindung der Formel (I)

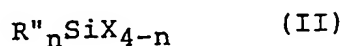
15



in der M Ti, Zr, Si, Ge, Sn oder Al bedeutet, R Halo-
gen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatligan-
den darstellt und x die Wertigkeit von M bedeutet,
20 sowie

(b) ein organisches Silan der Formel (II)

25



in der R'' Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl,
Arylalkenyl oder Alkenylaryl bedeutet, wobei diese
Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-
Gruppen unterbrochen sein können, X Wasserstoff,
30 Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe -NR₂'
(R' = Wasserstoff und/oder Alkyl) darstellt und n den
Wert 1, 2 oder 3 hat,
und/oder

35

1 Die Alkylreste bedeuten z.B. geradkettige, verzweigte oder
cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlen-
stoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis
5 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispi-
le sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-
Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, n-Hexyl und Cyclohexyl. Die
Arylreste enthalten z.B. 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 14
und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Spezielle Bei-
spiele sind Phenyl und Naphthyl, wobei Phenyl bevorzugt
10 ist.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder
cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlen-
stoffatomen und insbesondere niedere Alkenylreste, wie
15 Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Arylalkyl-, Alkylaryl-,
Arylalkenyl-, Alkenylaryl-, Alkylen-, Alkylenphenylen-,
Keto-, Carbonsäurealkylester- und substituierten Amino-
20 reste leiten sich z.B. von den vorstehend genannten Alkyl-,
Alkenyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy,
Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek.- und tert.-Butoxy, Acetyl-
oxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethyl-
amino, Diethylamino, Monomethylanilino, Benzyl, Toly, l,
25 Methylen, Ethylen, Dimethylen, Toluylen und Styryl.

Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substituen-
ten tragen, z.B. Halogenatome, niedere Alkylreste, Hydroxy-,
Nitro- oder Aminogruppen.

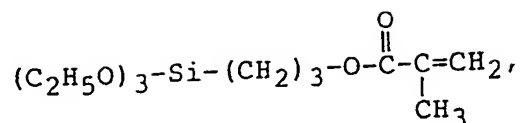
30 Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt
und Chlor besonders bevorzugt.

Spezielle Beispiele für Titan- oder Zirkonverbindungen
35 der Komponente (a) sind $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(Oi-$
 $C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(kresyl)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$,

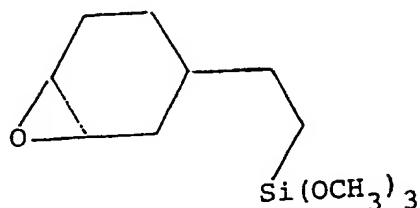
- 1 Ti(acetylacetonato)₂(O_i-C₃H₇)₂, Zr(acetylacetonato)₄ und
andere Titan- oder Zirkonkomplexe mit Chelatliganden, die
vorzugsweise über Sauerstoff und/oder Stickstoff koordi-
niert sind. Spezielle Beispiele für Silicium-, Germanium-,
5 Zinn- und Aluminiumverbindungen der Komponente (a) sind
Si(OH)₄, Si(OC₂H₅)₄, Si(OCH₃)₄, Si(OC₄H₉)₄, Si(OC₃H₇)₄,
SiCl₄, GeCl₄, Ge(OC₂H₅)₄, Sn(OC₂H₅)₄, AlCl₃, Al(OC₂H₅)₃,
Al(OC₃H₇)₄, Al(OC₄H₉)₃, Al(OH)₃.
- 10 Bevorzugte organische Silane (b) sind z.B.:
(CH₃)₂-Si-Cl₂, (CH₃)₂-Si-(OCH₃)₂, (CH₃)₂-Si-(OC₂H₅)₂,
(C₆H₅)₂-Si-Cl₂, (C₆H₅)₂-Si-(OC₂H₅)₂, CH₂=CH-Si-Cl₃,
CH₂=CH-CH₂-Si-(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-CH₂-Si-(CH₃COO)₃,
(i-C₃H₇)₃-Si-OH, (CH₃)₂-Si-(OH)₂ und (C₆H₅)₂-Si-(OH)₂.
15 Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen
sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll,
"Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstrasse (1968).
- 20 Bei den organofunktionellen Silanen (c) kann die Brücken-
gruppe R'" gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefel-
atome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein. Vorzugsweise
entstehen auf diese Art 2 bis 10 sich wiederholende Struk-
tureinheiten.
- 25 Bevorzugte organofunktionelle Silane sind z.B.:

(C₂H₅O)₃-Si-(CH₂)₃-OH, (C₂H₅O)₃-Si-CH₂-NH₂,
(CH₃O)₃-Si-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-NH₂, (C₂H₅O)₃-Si-p-C₆H₄-NH₂,
30 (C₂H₅O)₃-Si-(CH₂)₃-OH, (CH₃O)₃-Si-(CH₂)₄-SH,
CH₃(CH₃O)₂-Si-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-NH-(CH₂)₂-NH₂,
CH₃(C₂H₅O)₂-Si-(CH₂)₄-NH₂, (CH₃)₂C₂H₅O-Si-CH₂-NH₂,
CH₃(C₂H₅O)₂-Si-CH₂-OH,
(CH₃-CH₂-O)₃-Si-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-NH-(CH₂)₂-NH₂,
35 (CH₃-CH₂-CH₂-O)₃-Si-(CH₂)₄-NH₂, (C(CH₃)₂(C₂H₅)O)₃-Si-CH₂-NH₂,

1

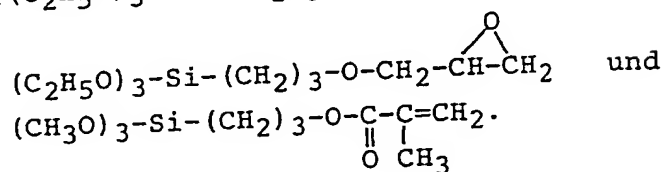
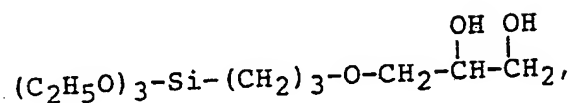


5



10

15



20

Bei den organischen Silanen (b) und den organofunktionellen Silanen (c) haben m vorzugsweise den Wert 0 und n vorzugsweise den Wert 1 oder 2.

25

Anstelle der monomeren Ausgangssilane (b) und (c) können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d.h. geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 6.

30

Als Komponente (d) werden im Reaktionsmedium lösliche, schwer-flüchtige Oxide oder derartige schwer-flüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems eingesetzt. Vorzugsweise leitet sich die

35

1 Komponente (d) von folgenden Elementen ab: Li, Na, K, Mg, Ca, B, Pb, P, As und/oder V, wobei Na, Ca, Mg, Sr, B und P besonders bevorzugt sind.

5 Unter den schwer-flüchtigen Oxiden sind Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , As_2O_3 , P_2O_5 und B_2O_3 besonders bevorzugt.

10 Im Reaktionsmedium lösliche, schwer-flüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester. Ferner eignen sich z.B. Halogenide, wie SiCl_4 und HSiCl_3 , und Alkoxide, wie NaOR , KOR , Ca(OR)_2 , wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbin-

15 dungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z.B. Acetate, basische Acetate, wie basisches Bleiacetat, und Formiate.

20 Die Zusammensetzungen umfassen 1 bis 99, vorzugsweise 20 bis 90, insbesondere 40 bis 80 Mol-% an Komponente (a) und entsprechend 1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 20 bis 60 Mol-% an Komponente (b), oder

25 die Zusammensetzungen umfassen 1 bis 99, vorzugsweise 20 bis 90, insbesondere 40 bis 60 Mol-% an Komponente (a) und entsprechend 1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 20 bis 60 Mol-% an Komponente (c), oder

30 die Zusammensetzungen umfassen 1 bis 98, vorzugsweise 20 bis 80, insbesondere 40 bis 60 Mol-% an Komponente (a), 1 bis 98, vorzugsweise 10 bis 75 und insbesondere 15 bis 50 Mol-% an Komponente (b) und 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 Mol-% an Komponente (c).

1 Bei Einsatz der Komponente (d) enthalten die Zusammen-
setzungen 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 30 und insbe-
sondere 2 bis 20 Gew.-% an Komponente (d), bezogen auf
das Gesamtgewicht der Ausgangskomponenten (a) bis (d).

5 Die vorzugsweise wasserfreien Ausgangskomponenten werden
zunächst im gewünschten Mengenverhältnis, gegebenenfalls
in Gegenwart eines wasserfreien organischen Lösungsmittels
und gegebenenfalls in Anwesenheit eines wasserfreien Kon-
10 densationskatalysators, vorkondensiert. Beispiele für geeig-
nete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere
Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Butanol, Ether, vor-
zugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether oder Dioxan,
Ketone, z.B. Aceton, Ester, Benzol und deren Gemische.
15 Die Menge an Lösungsmittel beträgt 0 bis 90, vorzugsweise
40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten
(a) bis (d).

20 Als Kondensationskatalysatoren für die wassersfreie Vor-
kondensation verwendet man wasserfreie Säuren und Basen.
Als Säuren kommen insbesondere flüchtige Säuren, wie Halo-
genwasserstoffe oder Eisessig, die gegebenenfalls in einem
der vorstehenden wasserfreien organischen Lösungsmittel
gelöst sind, anorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Alu-
25 miniumtrichlorid oder Bortrifluorid, oder organische Säuren,
wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, in Frage.
Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen flüchtiger Säuren,
wie methanolischer 1 N HCl, kann die Gesamt-Katalysator-
konzentration z.B. bis zu 50 Molprozent betragen, wobei
30 die Zugabe vorzugsweise in Einzelportionen erfolgt.

Als Basen kommen anorganische und organische Basen, wie
Ammoniak, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid oder Tri-
alkylamine, in Frage, wobei flüchtige Basen, wie Ammoniak
35 oder Trialkylamine, besonders bevorzugt sind.

1 Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen
von -20 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C und insbe-
sondere bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels durch-
geführt.

5

Die Vorkondensation kann auch in Anwesenheit von Wasser
auf verschiedenen Wegen erfolgen:

1) Partielle Hydrolyse:

10

Zugabe von unterstöchiometrischen Wassergehalten zur
reaktionsträgsten Komponente. Anschließend werden die
hydrolysierten Komponenten hinzugefügt. Die
Wasserzugabe kann in unterschiedlich schonender Form
zur Komponente (a) erfolgen, z.B.

15

- gelöst in Alkohol,
- Zugabe des Wassers durch eine feuchte Atmosphäre,
- Erzeugung des Wassers in der Reaktionslösung
durch Esterbildung,
- Zugabe von Salzhydraten.

20

2) Zugabe von die Hydrolyse kontrollierenden Verbin-
dungen, von z.B. 2,5-Pentandion, Essigsäure, Acet-
essigsäureethylester und dergleichen,

25

3) Zugabe von die Trocknung steuernden Mittel, wie z.B.
Oxalsäure, Formamid und dergleichen.

30

Gegebenenfalls kann man zunächst einen Teil einer, mehrerer
oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die
übrigen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend
hydrolytisch oder nicht-hydrolytisch cokondensieren.

35

Im allgemeinen wird die Vorkondensation soweit durchgeführt,
daß das entstehende Vorkondensat noch flüssige Konsistenz
hat.

1 Das Oligomere oder niedermolekulare, partiell hydrolysierte
und kondensierte anorganisch-organische Vorkondensat kann
dann isoliert und in einem organischen Lösungsmittel zu
einer Zusammensetzung definierter Viskosität gelöst werden.
5 Als Lösungsmittel sind höhere Alkohole, Ester, z.B. Essig-
säureethyl- oder -amylester, Toluol, Chloroform, Aceton
u.a. geeignet. Die Viskosität der Beschichtungszusammen-
setzung kann zu einem Wert im Bereich von 5 bis 80 mPa·s ein-
gestellt werden, der von dem ausgewählten Beschichtungsver-
fahren abhängig ist. Die Menge an Lösungsmittel beträgt
10 im allgemeinen 20 bis 95, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%,
bezogen auf das Gewicht des Vorkondensats.

Darüber hinaus können noch Hilfsstoffe zugesetzt werden,
15 wie z.B.

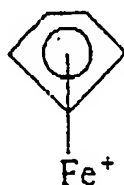
Füllstoffe	0 - 50 Gew.-%
Viskositätsregler	0 - 15 Gew.-%
Konservierungsmittel	0 - 2 Gew.-%
Pigmente	0 - 2 Gew.-%
Verlauf- und	
20 Benetzungshilfsmittel	0 - 5 Gew.-%
Stabilisatoren	0 - 5 Gew.-%
Inhibitoren	0 - 5 Gew.-%

(jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten
(a) bis (d)), die eine individuelle Konsistenz- und Farb-
25 einstellung der Mischungen ermöglichen.

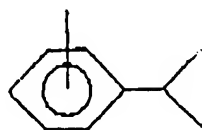
Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen werden dann auf
die zu beschichtenden Dentalmaterialien oder Zähne durch
Aufsprühen, Tauchen oder Aufpinseln aufgetragen. Bevor-
30 zugt sind dabei Tauchen oder Aufpinseln. Dabei kann nach
Abdunsten des Lösungsmittels ein mehrfacher Auftrag ange-
zeigt sein.

1 Anschließend wird bei Temperaturen zwischen etwa 36° und
120°C für einige wenige Minuten bis einige Stunden ther-
misch nachbehandelt und die Schicht verfestigt. Falls
organofunktionelle Silane mit ethylenisch ungesättigten
5 oder epoxyfunktionellen Gruppen zugegen sind, können diese
auch über kationische oder radikalische Polymerisation
vorverfestigt werden, bevor die weitere Polykondensation
dann auch bei Raumtemperatur und über längere Zeit hinweg
eintritt. Insbesondere ist es möglich, für den Fall von
10 funktionellen Silanen mit ethylenisch ungesättigten Gruppen
durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Photo-
polymerisation, eine erste Verfestigung der Schichten zu
erreichen. Zu diesem Zweck werden den Zusammensetzungen
kationische oder radikalische Initiatoren zugesetzt. Als
15 kationische Initiatoren eignen sich beispielsweise Aryl-
diazoniumsalze, Diaryljodoniumsalze, Triarylsulfoniumsalze
sowie metallocenartige Komplexsalze. Eine für die erfin-
dungsgemäßen Zwecke bevorzugte Initiatorenklasse sind die
aus der EP-A 01 82 744 bekannten Metallocen-Komplexsalze,
20 insbesondere die Verbindung (I):

25

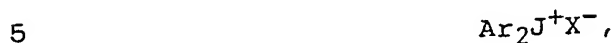
Fe⁺PF₆ (I)

30



35

1 Eine weitere bevorzugte Klasse von Initiatoren für die
kationische Polymerisation sind die Diaryljodoniumsalze
der Formel:



worin Ar ein gegebenenfalls substituiertes Aren ist, bei-
spielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Methoxy-
benzol, Naphthalin, 1,2-Dihydronaphthalin, Phenanthren,
10 Anthracen, 9,10-Dihydroanthracen, Diphenylen, Biphenyl,
Cumol; und worin X^- ein komplexes Anion, beispielsweise
 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , vorzugsweise BF_4^- oder PF_6^- ,
ist. Besonders bevorzugt sind Diphenyljodonium-tetra-
fluoroborat, Ditoluyljodonium-tetrafluoroborat, Ditoluyl-
15 jodonium-hexafluorophosphat und Di-t-butylphenyljodonium-
tetrafluoroborat. Weitere geeignete Diaryljodoniumsalze
finden sich beispielsweise in "UV-Curing", Science and
Technology, Ed. by S. Peter Pappas, Technology Marketing
Corporation, Norwalk, USA, 06851 (1980).

20 Beispiele für geeignete Radikalbildner sind organische
Peroxide, z.B. Diacylperoxide, wie Benzoylperoxid und
Lauroylperoxid; Ketoperoxide, wie Acetonperoxid und Cyclo-
hexanonperoxid, Kohlenwasserstoffperoxide, wie tert.-Butyl-
25 hydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Dekahydronaphthalin-
hydroperoxid; Dikohlenwasserstoffperoxide, wie Di-tert.-
butylperoxid und Dicumylperoxid; Perketale, wie 1,1-Di-
tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan; Perester,
wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxyisopropyl-
30 percarbonat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat,
tert.-Butylcyclohexylpercarbonat und tert.-Butylpermaleinat,
sowie Acetylcyclohexansulfonylperoxid. Ebenfalls geeignet
sind übliche Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril.

1 Als Photoinitiatoren kommen sämtliche, für die Härtung
von lichthärtenden Kunststoffen bekannten Photoinitiatoren
in Betracht. Geeignete Photoinitiatoren, die nach Bestrah-
len durch UV oder sichtbares Licht die Polymerisation aus-
5 lösen, sind beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilmono-
ketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische
1,2-Diketo-Verbindungen (zum Beispiel Campherchinon).

10 Zur Beschleunigung der Polymerisation können zusammen mit
den Photoinitiatoren sogenannte Aktivatoren, wie Amine
oder organische Phosphite, zugesetzt werden.

15 Die Belichtung des aufgetragenen Materials erfolgt auf
übliche apparative Weise. Es ist nur darauf zu achten,
daß die Lichtquelle auf den verwendeten Photoinitiator
abgestimmt ist, das heißt, daß die Wellenlänge des emi-
tierten Lichtes dem Absorptionsverhalten des Photoini-
tiators entspricht. Mischungen von Photoinitiatoren, die
einen breiteren Absorptionsbereich abdecken, machen das
20 Verfahren etwas unabhängiger von der jeweils einzusetzen-
den Lichtquelle.

Die Initiatoren werden vorzugsweise in Mengen von 0,05
bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in den Zusam-
25 mensetzungen vorhandenen ungesättigten Verbindungen, ein-
gesetzt.

Die ausgehärteten Überzüge sind resistent gegenüber Plaque-
Anlagerung. Sie zeichnen sich im übrigen durch homogene
30 Oberflächen aus und beeinträchtigen die Farbe des Basis-
materials wegen ihrer Transparenz nicht. Sie sind kratz-
und abriebfest, hydrolysebeständig und weisen eine gute
Oberflächenhärte auf.

1 Die erfindungsgemäßen Überzüge eignen sich zur Beschich-
tung von Zähnen sowie Zahnersatzteilen, die im Mundmilieu
der Gefahr der Plaque-Anlagerung unterliegen. Besonders
geeignet sind die Beschichtungen für Kunststoffmaterialien
5 wie Prothesenbasisplatten, Teilprothesen, künstliche Zähne,
Composite-Füllungen, Kunststoff-Inlays und insbesondere
Kunststoffverblendungen.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können
10 die erfindungsgemäßen Vorkondensate auch mit ethylenisch
ungesättigten, copolymerisierbaren Monomeren abgemischt
werden, die mit dem Vorkondensat homogen mischbar oder
darin löslich sind. Geeignete Monomeren sind beispielsweise
(Meth)acrylsäure und deren Salze, vorzugsweise die Alkali-
15 metallsalze, wie das Natriumsalz; (Meth)acrylsäureester,
wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)-
acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat,
Ethylenglykolmono(meth)acrylat, Diethylenglykolmono(meth)-
acrylat, Triethylenglykolmono(meth)acrylat, Allyl(meth)-
20 acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl-
(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, 2-Dimethylamino-
ethyl(meth)acrylat und 3-Methoxy-2-hydroxypropyl(meth)-
acrylat; (Meth)acrylsäureamide, wie (Meth)acrylamid, N-
Methylol(meth)acrylamid und Dimethyl(meth)acrylamid; Allyl-
25 verbindungen, wie Allylalkohol und Allylglycidylether;
N-Vinylpyrrolidon, und Styrol. Unter diesen Monomeren sind
Alkyl(meth)acrylsäureester, Alkoxyalkyl(meth)acrylsäureester
und Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester mit 1 bis 6 Kohlen-
stoffatomen in der Alkyl- bzw. Alkoxygruppe sowie N-Viny-
30 lpyrrolidon besonders bevorzugt. Die Menge an Monomeren
kann 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, be-
zogen auf das Gesamtgewicht aus Vorkondensat und Monomeren,
betragen.

1 Gegebenenfalls kann man die Polymerisation bzw. Copoly-
merisation in Gegenwart einer oder mehrerer ungesättigter
Verbindungen als Vernetzungsmittel durchführen. Spezielle
Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel sind Ethylen-
glycoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat,
5 Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)-
acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Pentaerythrittri-
(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Allyl-
(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Divinyl-
10 benzol und Diallylphthalat.

Geeignet sind ebenfalls die langkettigen Monomeren gemäß
US-Patent 3 066 112 auf der Basis von Bisphenol-A und
Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Iso-
15 cyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Ver-
bindungen des Typs Bisphenol-A-diethyl(meth)acrylat und
Bisphenol-A-dipropyl(meth)acrylat. Weiterhin geeignet sind
die mit Alkoxydeinheiten verlängerten Derivate der ge-
nannten Bisphenol-A-Typen, wie beispielsweise die Diacryl-
20 bzw. Dimethacrylsäureester von Bishydroxypolyalkoxybis-
phenol-A-Derivaten.

Geeignet sind weiterhin auch die in dem deutschen Patent
2 816 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester
25 des Bishydroxymethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und der
mit Alkoxyd verlängerten Derivate des Bishydroxymethyltri-
cyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans. Verwendet werden können auch
die Reaktionsprodukte aus Diisocyanaten und Hydroxy-
alkyl(meth)acrylaten, wie sie in der deutschen Offenle-
30 gungsschrift 23 12 559 beschrieben sind.

Die Menge an Vernetzungsmittel beträgt vorzugsweise 1 bis
50 Molprozent, insbesondere 10 bis 30 Molprozent, bezogen
auf die Gesamtmolzahl der Monomeren.

1 Den Monomeren werden je nach Wahl der Härtingsbedingungen
Initiatoren der oben angegebenen Art in den ebenfalls ange-
gebenen Mengenverhältnissen hinzugegeben. Die Aufbringung
der Überzüge und deren Härtung erfolgt dann analog zu der
5 oben geschilderten Weise.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung eignen
sich als kationisch härtbare Harze oder kationisch poly-
merisierbare Monomere beispielsweise mono- oder polyfunk-
10 tionelle Vinylether und Vinylester. Geeignete Vinylether
sind Trimethylolpropan-Trivinylether, Ethylenglykol-Di-
vinylether und cyclische Vinylether. Besonders geeignet
ist Triethylenglykoldivinylether.

15 Allgemein gut geeignete Verbindungen sind die Vinylester
und Vinylether polyfunktioneller Alkohole, wobei Poly-
ethylen- und Polypropylenglykole mit Vinylether-Endgrup-
pen bevorzugt eingesetzt werden.

20 Weiterhin gut geeignet sind kationisch polymerisierbare
heterocyclische Verbindungen, beispielsweise Epoxide. Be-
vorzugt verwendet werden hierbei die Glycidylether ein-
oder mehrwertiger Alkohole, beispielsweise die Diglycidyl-
ether von Bisphenol-A. Zur Einstellung einer hohen Reakti-
25 vität sind besonders geeignet die Di- und Polyepoxide cyclo-
aliphatischer Verbindungen, beispielsweise die Glycidylether
und β -Methylglycidylether cycloaliphatischer Diole und
Polyole.

30 Verwendbar sind ferner als Glycidylverbindungen die Glycidyl-
ester von Carbonsäuren, insbesondere von Di- und Polycarbon-
säuren, beispielsweise die Glycidylester von Bernsteinsäure,
Adipinsäure, Phthalsäure.

35 Beispiele für besonders reaktive Glycidylverbindungen sind
die Diepoxide des Vinylcyclohexans und des Dicyclopenta-

1 diens sowie 3-(3',4'-Epoxy cyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxy-
spiro-(5,5)undecan und 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-
expoxy cyclohexylcarboxylat.

5 Bevorzugte Epoxidharze sind gegebenenfalls vorverlängerte
und/oder prepolymer Diglycidylether zweiwertiger Phenole
oder zweiwertiger aliphatischer Alkohole mit zwei bis vier
C-Atomen. Besonders bevorzugt verwendet werden die vorver-
längerten Diglycidylether des 2,2-bis-(4-Hydroxyphenyl)-
10 propans.

HERSTELLUNGSBEISPIELE

Beispiel 1

15 13,68 g Tetraethoxytitanat werden in 50 ml einer Mischung
von Toluol und Ethanol (1:1) gelöst und 0,6 ml Eisessig
hinzugefügt. Diese Mischung wird 0,5 h bei 50°C gerührt.
Getrennt hiervon werden 30,28 g Diphenylsilandiol in einer
20 Mischung von Toluol und Ethanol (1:1) gelöst. Diese Lösung
wird langsam unter ständigem Rühren bei 50°C in die Tetra-
ethoxytitanatlösung getropft und anschließend 1 h bei 75°C
unter Rückflußbedingungen erhitzt. In die auf Raumtempera-
tur abgekühlte Lösung wird eine Mischung von 10 ml Wasser
25 in 10 ml Ethanol unter Rühren hinzugetropft und 1 h bei
Raumtemperatur gerührt. Unter reduziertem Druck werden
Lösungsmittel und Wasser bei 60°C entfernt. Es entsteht
ein gelbliches, transparentes, viskoses Vorkondensat.

30 Beispiel 2

13,8 g Diphenyldichlorsilan werden in 17,1 ml Ethanol,
6,8 g Methylvinyl-dichlorsilan in 8,4 ml Ethanol und 0,53 g
Tetraethoxysilan in 1,5 ml Ethanol gelöst. Die ethanol-
35 ischen Lösungen werden vereinigt und 2 h unter Rückfluß-

1 bedingungen bei 78°C erhitzt. Danach werden 7,2 ml 0,01 n
Salzsäure langsam bei 70°C zugetropft und der Ansatz 0,5 h
bei dieser Temperatur gehalten. Das Lösungsmittel und Was-
5 ser werden unter leichtem Vakuum entfernt. Das verbleibende
Silan wird in Essigester zu einer 10 %igen Lösung gelöst
und 0,2 g Dibenzoylperoxid zugefügt. Die Beschichtungen
wurden bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C getrocknet.

Beispiel 3

10 13,1 g Diphenyldichlorsilan werden in 15,8 ml Ethanol,
6,5 g Methylvinyl-dichlorsilan in 7,9 ml Ethanol und 1,53 g
Tetraethoxysilan in 3,0 ml Ethanol gelöst. Die Lösungen
werden vereinigt und 2 h unter Rückflußbedingungen bei
15 78°C erhitzt. Dazu werden bei 70°C langsam 7,2 ml 0,01 n
Salzsäure hinzugetropft und der Ansatz 0,5 h bei dieser
Temperatur belassen. Unter leichtem Vakuum werden Lösungs-
mittel und Wasser abdestilliert. Das Silan wird zu einer
10 %igen Lösung in Essigester gelöst. Der Beschichtungs-
20 lösung wurden 0,2 g Dibenzoylperoxid hinzugefügt. Die Be-
schichtungen wurden bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C
getrocknet.

Beispiel 4

25 10,4 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3,8 g Methyl-
trimethoxysilan werden bei Raumtemperatur gemischt und
unter Rühren 5,75 g Aluminium-sec.-butylat hinzugetropft.
Die Mischung wird 10 min gerührt und auf 15°C abgekühlt.
30 Dazu werden langsam 0,84 ml Wasser hinzugetropft, 10 min
gerührt und die Lösung auf 10°C abgekühlt. Danach werden
1,68 ml Wasser langsam hinzugetropft und nach 15 min Rühren
weitere 5 ml Wasser zugegeben. Das Produkt wird 2 h gerührt.
Es entsteht eine klare Lösung, von der das Lösungsmittel
35 unter leichtem Vakuum abdestilliert wird. Das verbleibende

1 Produkt wird in 50 ml Essigester gelöst und der Ester mehr-
mals abdestilliert. Zum Schluß wird eine Lösung des Silans
in 50 ml Essigester für Beschichtungen verwendet. Die Schich-
ten wurden bei 90°C getrocknet.

5

Beispiel 5

20 g Tetraethoxysilan werden in 50 ml Ethanol gelöst und
0,6 ml Eisessig hinzugegeben. Diese Mischung wird 30 Minu-
ten bei 50°C gerührt und eine Lösung von 26,2 g Diphenyl-
silandiol in einer Mischung aus Toluol und Ethanol (1:1)
hinzugegeben. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren
bei 50°C in die Tetraethoxysilanlösung getropft und wird
anschließend 1 Stunde bei 75°C unter Rückflußbedingungen
erhitzt. Zu dieser auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung
wird eine Mischung von 10 ml Wasser und 10 ml Ethanol unter
Rühren hinzugefügt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.
Lösungsmittel und Wasser werden unter reduziertem Druck
bei 60°C entfernt. Es entsteht ein farbloses, transparen-
tes, viskoses Polymer, das für Beschichtungszwecke einge-
setzt werden kann.

ANWENDUNGSBEISPIELE - PLAQUE-ANLAGERUNGSUNTERSUCHUNGEN

25

Beispiel 6

3,5 g des Vorkondensats von Beispiel 1 werden in 6,5 g
Toluol gelöst. Mit einem Pinsel wird eine dünne Schicht
auf den Kollocryl B - Prüfkörper aufgebracht und 24 h bei
95°C getrocknet. Man erhält eine glasklare, fest haftende
Beschichtung.

Beispiel 7

35

Die in Beispiel 2 erhaltene Lösung wird auf den Prüfkörper
aufgestrichen und 12 h bei 80°C gehärtet.

1 Beispiel 8

Die nach Beispiel 4 erhaltene Lösung wird mit 0,1 g Campherchinon sowie 0,2 g 2-Dimethylaminoethylmethacrylat versetzt. Nach dem Auftragen der Beschichtung auf die Prüfkörper wird 10 Minuten bei 40°C getrocknet. Mit einem handelsüblichen Kaltlichtgerät (Elipar II, Fa. ESPE) wird durch 40 Sekunden Belichtung die Schicht ausgehärtet.

10

Meßprinzip:

Beschichtete Kunststoffprüfkörper wurden von Patienten 3 Tage getragen. Anschließend wurde durch Wägung der Prüfkörper die Plaque-Akkumulation in Abhängigkeit vom Beschichtungsverfahren bestimmt.

15

Material:

PMMA (Prüfkörper aus Prothesenkunststoff Kallocryl B)

Prüfkörpermaße: 5 x 7 x 1 mm

20

Methode:

Die Prüfkörper wurden erfindungsgemäß beschichtet, im Exsikkator auf Gewichtskonstanz getrocknet und mit Hilfe einer Präzisionswaage ausgewogen. Anschließend wurden die Prüfkörper in einer Oberkieferminioplastschiene drei verschiedenen Probanden (1 weiblich, 2 männlich, Durchschnittsalter 21 Jahre) eingesetzt und 3 Tage im Mund getragen. Dabei wurden die Schienen nicht gereinigt, nur nach dem Essen grob mit Wasser abgespült. Nach der Tragezeit wurden die Prüfkörper dem Tragegerät entnommen, 24 Stunden im Exsikkator getrocknet und erneut ausgewogen. Tabelle 1 zeigt die Plaque-Anlagerung in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

30

35

1

Vergleichsbeispiel 1: Prüfkörper unbeschichtet

5

Vergleichsbeispiel 2: Prüfkörper beschichtet mit herkömmlichem Prothesenlack auf Acrylatbasis (Palaseal, Firma Kulzer).

10

Ergebnisse: Plaque-Anlagerung [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

15

20

Proband	V 1	V 2	Beisp.6	Beisp.7	Beisp.8
I	1,94	1,74	0,47	0,68	0,42
II	1,87	1,68	0,31	0,55	0,38
III	1,98	1,81	0,53	0,48	0,78
Durchschnittswerte	1,93	1,74	0,44	0,57	0,54

25

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen eine sehr stark verminderte Plaque-Anlagerung im Vergleich zum unbeschichteten Prüfkörper (V1).

30

35

Dagegen zeigt eine herkömmliche Oberflächenversiegelung auf Basis eines Acrylatlackes keine wesentliche Verminderung der Plaque-Anlagerung gegenüber den unbeschichteten Prüfkörpern. Darüber hinaus zeigte sich der interessante Effekt, daß die geringfügigen Plaquebeläge bei den erfindungsgemäß beschichteten Prüfkörpern sehr leicht entfernt werden konnte, während sie auf den Vergleichskörpern fest anhafteten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP92/00604

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5	A61K 6/093; A61K 6/083;	C08G 77/58; C08G 77/22
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.5	A61K; C08G; C09D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	EP, A,0 078 548 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 11 May 1983; cited in the application see claims; examples ---	1-10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN; Vol. 004, No. 159(C-030) 6 November 1980 & JP, A, 55 105 608 (TAKEUCHI MITSU HARU) 13 August 1980; see abstract ---	1-10
A	EP, A,0 394 797 (DEGUSSA) 31 October 1990 see page 2, line 4- line 22; claims; examples ---	1-10
A	EP, A,0 358 011 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 14 March 1990 -----	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
2 June 1992 (02.06.92)	10 June 1992 (10.06.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9200604
SA 57422

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0078548	11-05-83	DE-A-	3143820	11-05-83
EP-A-0394797	31-10-90	DE-A-	3913250	25-10-90
		CA-A-	2015083	22-10-90
		JP-A-	2295911	06-12-90
EP-A-0358011	14-03-90	DE-A-	3828098	08-03-90
		JP-A-	2160836	20-06-90

PCT/EP 92/00604

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 A61K6/093; A61K6/083; C08G77/58; C08G77/22															
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷ </div> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 20%;">Klassifikationssystem</th> <th style="width: 80%;">Klassifikationssymbole</th> </tr> <tr> <td>Int.Kl. 5</td> <td>A61K ; C08G ; C09D</td> </tr> </table> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸</p>				Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Kl. 5	A61K ; C08G ; C09D								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole														
Int.Kl. 5	A61K ; C08G ; C09D														
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹ <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 5%;">Art.^o</th> <th style="width: 75%;">Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²</th> <th style="width: 20%;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td>Y</td> <td> EP,A,0 078 548 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 11. Mai 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele --- </td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td> PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030)6. November 1980 & JP,A,55 105 608 (TAKEUCHI MITSU HARU) 13. August 1980 siehe Zusammenfassung --- </td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td> EP,A,0 394 797 (DEGUSSA) 31. Oktober 1990 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele --- <div style="text-align: center;">-/-</div> </td> <td>1-10</td> </tr> </table>				Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	Y	EP,A,0 078 548 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 11. Mai 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-10	Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030)6. November 1980 & JP,A,55 105 608 (TAKEUCHI MITSU HARU) 13. August 1980 siehe Zusammenfassung ---	1-10	A	EP,A,0 394 797 (DEGUSSA) 31. Oktober 1990 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele --- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-10
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³													
Y	EP,A,0 078 548 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 11. Mai 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-10													
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030)6. November 1980 & JP,A,55 105 608 (TAKEUCHI MITSU HARU) 13. August 1980 siehe Zusammenfassung ---	1-10													
A	EP,A,0 394 797 (DEGUSSA) 31. Oktober 1990 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele --- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-10													
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>															
IV. BESCHENIGUNG <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">02. JUNI 1992</div> </td> <td style="width: 50%;"> Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">10. 06. 92</div> </td> </tr> <tr> <td> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div> </td> <td> Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">G. COUSINS-VAN STEEN <i>Kousins</i></div> </td> </tr> </table>				Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">02. JUNI 1992</div>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">10. 06. 92</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">G. COUSINS-VAN STEEN <i>Kousins</i></div>								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">02. JUNI 1992</div>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">10. 06. 92</div>														
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">G. COUSINS-VAN STEEN <i>Kousins</i></div>														

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kenzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A, 0 358 011 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 14. März 1990 ---	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200604
SA 57422

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/06/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0078548	11-05-83	DE-A- 3143820	11-05-83
EP-A-0394797	31-10-90	DE-A- 3913250	25-10-90
		CA-A- 2015083	22-10-90
		JP-A- 2295911	06-12-90
EP-A-0358011	14-03-90	DE-A- 3828098	08-03-90
		JP-A- 2160836	20-06-90

EPO FORM P073

(57) Abstract
Compositions for coating teeth and tooth replacement parts are made from at least one compound of formula MR_x which is soluble in the reaction medium, wherein M stands for Ti, Zr, Si, Ge, Sn or Al, R stands for halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or a chelate ligand and x is the valency of M, b) an organic silane of formula R''_nSiX_{4-n} , wherein R'' stands for alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, arylalkenyl, alkenylaryl, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or $-NH$ groups, X stands for hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or the group $-NR'_2$ (R' = hydrogen and/or alkyl) and n = 1, 2 or 3, and/or c) an organofunctional silane of formula $R_m((R''')^nY)_nSiX_{(4-m-n)}$, wherein R'', X and n have the above meanings, R''' stands for alkylene, phenylene, alkylphenylene, or alkenylene, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or $-NH$ groups, Y stands for halogen atoms, hydroxy, mercapto, polyol, e.g. glykyl or glyceryl, possibly substituted amino, quaternary ammonium, amide, polyamide, aldehyde, keto, carboxy, carboxylic acid alkyl ester, sulphonic acid, phosphoric acid, epoxy, acryloxy or methacryloxy groups and m = 1, 2 or 3. The coatings are resistant to deposits of dental plaque.

(57) Abstract
[in German]

[*country codes*]

Wordcount: 100 [200]
TD-53A.DOC

Use of Compositions Based on Organically Modified
Polycondensates of Silicic Acid for
Coating Teeth and Tooth Replacement Parts

The invention is concerned with the use of compositions based on organically modified polycondensates of silicic acid for coating teeth and tooth replacement parts.

Teeth and tooth replacement parts, manufactured from a wide range of materials, are subject to the risk of plaque deposit accumulations.

It is the task of the invention to protect teeth and tooth replacement parts against the formation of plaque deposits.

In terms of the invention, this task has been solved by the use of compositions based on organically modified polycondensates of silicic acid. These compositions are applied to teeth or tooth replacement parts and cured. Adhesion is extraordinarily good, an adhesive agent is not required.

Surprisingly, it has turned out that, after their curing, compositions based on organically modified polycondensates of silicic acid form coatings on teeth and tooth replacement parts that are resistant to the formation of plaque deposits. This is especially surprising in view of the fact that, in the German patent 27 58 414, compositions based on organically modified polycondensates of silicic acid are described as coatings of substrates, e.g. glass vessels for growing tissue and cell cultures.

In Column 3, Lines 32ff. of this patent it says that the cells in these conditions – probably due to chemical bonding forces – are firmly attached to this base so that growth of a group of cells is guaranteed. Thus, one would have expected that coatings based on polycondensates of silicic acid would be completely unsuitable for purposes examined in this paper.

The compositions based on organically modified polycondensates of silicic acid, which are to be used in terms of the invention, comprise

- (a) at least one compound soluble in the reaction medium of formula (I)



wherein M stands for Ti, Zr, Si, Ge, Sn or Al, R stands for halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or a chelate ligand and x is the valency of M, as well as

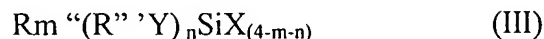
- (b) an organic silane of formula (II)



wherein R'' stands for alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, aryl alkenyl, alkenyl aryl, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or –NH groups, X stands for hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or the group –NR₂' (R' = hydrogen and/or alkyl) and n has the valency 1, 2 or 3,

and/or

- (c) an organofunctional silane of formula (III)



wherein R'' , X and n have the above meanings, $R'' \text{--} Y$ stands for alkylene, phenylene, alkylene phenylene, or alkenylene, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or --NH groups, Y stands for halogen atoms, hydroxy, mercapto, polyol, e.g. glycol or glyceryl, possibly substituted amino, quaternary ammonium, amide, polyamide, aldehyde, keto, carboxy, carboxylic acid alkyl ester, sulphonic acid, phosphoric acid, epoxy, acryloxy or methacryloxy groups and m has the valency 1, 2 or 3.

These compositions can possibly contain a further component (d):

- (d) low-volatile oxides, soluble in the reaction medium, of an element of the main groups Ia to Va or the secondary groups IVb or Vb of the periodic system, with the exception of titan, zircon, silicon, germanium, tin and aluminum, or, under the reaction conditions, low-volatile oxide forming compounds of one of these elements, soluble in the reaction medium.

Compositions containing the components (a), (b) and (c) as well as possibly (d) are known from the European patent 78548. Its complete, disclosed content should be regarded as part of this paper.

In the above formulae (I), (II) and (III), residues R , R' , R'' , $R' \text{--}$, X or Y that may occur several times can have the same or different meanings respectively for a compound.

The alkyl residues stand, for example, for straight chained, branched or cyclical residues with 1 to 20, preferably 1 to 10 carbon atoms and in particular lower alkyl residues with 1 to 6, preferably 1 to 4 carbon atoms. Special examples are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, secondary butyl, tertiary butyl, pentyl, n-hexyl and cyclo-hexyl. The acryl residues contain, for example, 6 to 25, preferably 6 to 14 and in particular 6 to 10 carbon atoms. Special examples are phenyl and naphthyl, where phenyl is preferred.

The alkenyl residues are, for example, straight chained, branched or cyclical residues with 2 to 20, preferably 2 to 10 carbon atoms and in particular lower alkenyl residues such as vinyl, allyl and 2-butenyl.

The alkoxy, acyloxy, alkyl amino, arylalkyl, alkylaryl, aryl alkenyl, alkenyl aryl, alkylene, alkylene phenylene, keto, carboxylic acid alkyl ester and substituted amino residues are derived, for example, from the above-mentioned alkyl, alkenyl, aryl residues. Special examples are methoxy, ethoxy, n- and i-propoxy, secondary and tertiary butoxy, acetyloxy, propionyloxy, monomethyl amino, monoethyl amino, dimethyl amino, diethyl amino, monomethyl anilino, benzyl, tolyl, methylene, ethylene, dimethylene, toluylene and styryl.

The residues mentioned can possibly carry the usual substitutes such as halogen atoms, lower alkyl residues, hydroxy, nitro or amino groups.

Amongst the halogens, fluor, chlorine and bromine are preferred, and chlorine is especially preferred.

Special examples for titanium or zircon compounds of component (a) are TiCl_4 , ZrCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{cresyl})_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{acetylacetonato})_2(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Zr}(\text{acetylacetonato})_4$ and other titanium or zircon complexes with chelate ligands which are preferably coordinated via oxygen and/or

nitrogen. Special examples for silicon, germanium, tin and aluminum compounds of component (a) are $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, SiCl_4 , GeCl_4 , $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

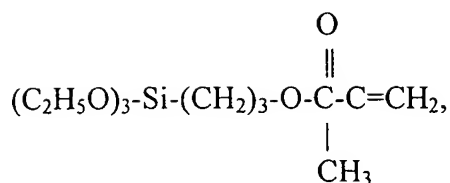
Preferred organic silanes of type (b) are for example:

$(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Si-Cl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si-Cl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si-(CH}_3\text{COO)}_3$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{-Si-OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OH)}_2$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Si-(OH)}_2$. Some of these silanes are commercial products or they can be manufactured with known methods; cf. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" [*Chemistry and Technology of Silicones*], Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1968) [*publisher*].

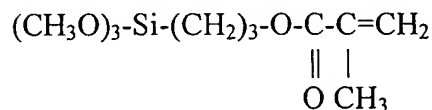
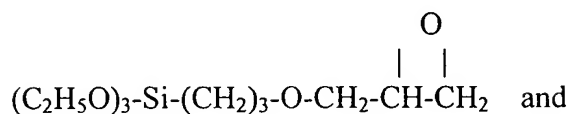
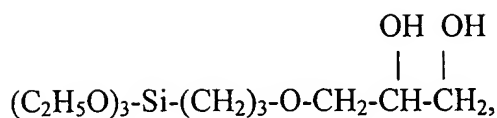
For the organofunctional silanes (c), bridge group R''' can possibly be interrupted by oxygen or sulphur atoms or -NH groups. Preferably, 2 to 10 recurring structural units are formed in this way.

Preferred organofunctional silanes are for example:

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-CH}_2\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-p-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-OH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_4\text{-SH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{-Si-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{-Si-(CH}_2)_4\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{O-Si-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{-Si-CH}_2\text{-OH}$, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{-Si-(CH}_2)_4\text{-NH}_2$, $(\text{C(CH}_3)_2\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O})}_3\text{-Si-CH}_2\text{-NH}_2$,



[diagram]



For the organic silanes (b) and the organofunctional silanes (c), m preferably has the value 0, and n preferably has the values 1 or 2.

Instead of the monomeric base silanes (b) and (c), pre-condensed oligomers of these silanes, soluble in the reaction medium, can possibly be used; i.e. straight-chained or cyclic, low molecular partial condensates (polyorganosiloxanes) with a condensation degree of e.g. about 2 to 6.

Low-volatile oxides, soluble in the reaction medium, or compounds of elements of the main groups Ia to Va or of the secondary groups IVb or Vb of the periodic system forming such low-volatile oxides are used as component (d). Preferably, component (d)

is derived from the following elements: Li, Na, K, Mg, Ca, B, Pb, P, As and/or V, where Na, Ca, Mg, Sr, B, and P are especially preferred.

Amongst the low-volatile oxides, Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , As_2O_3 , P_2O_5 and B_2O_3 are especially preferred.

Compounds forming low-volatile oxides soluble in the reaction medium are, for example, inorganic acids such as phosphoric acid and boric acid as well as their esters. Also suitable are, for example, halides such as SiCl_4 and HSiCl_3 , and alkoxides such as NaOR , KOR , Ca(OR)_2 where R is derived from lower alcohols such as methanol, ethanol, propanol or butanol. Further usable base compounds are appropriate salts with volatile acids, e.g. acetates, basic acetates such as basic lead acetate, and formiates.

The compositions comprise 1 to 99, preferably 20 to 90, in particular 40 to 80 mol-% of component (a) and correspondingly 1 to 99, preferably 10 to 80, in particular 40 to 60 mol-% of component (b) or

the compositions comprise 1 to 99, preferably 20 to 90, in particular 40 to 60 mol-% of component (a) and correspondingly 1 to 99, preferably 10 to 80 and in particular 20 to 60 mol-% of component (c) or

the compositions comprise 1 to 98, preferably 20 to 80, in particular 40 to 60 mol-% of component (a), 1 to 98, preferably 10 to 75 and in particular 15 to 50 mol-% of component (b), and 1 to 40, preferably 5 to 30 and in particular 10 to 25 mol-% of component (c).

If component (d) is used, the compositions comprise 0.1 to 50, preferably 0.5 to 30 and in particular 2 to 20 % by weight of component (d), relative to the overall weight of the basic components (a) to (d).

Initially, the preferably water-free basic components are pre-condensed in the desired proportion of materials, possibly with the presence of a water-free, organic solvent and possibly with the presence of a water-free condensation catalyst. Examples of suitable solvents are alcohols, preferably lower alcohols such as methanol, ethanol, or butanol, ether, preferably lower dialkyl ethers such as diethyl ether or dioxan, ketones, e.g. acetone, ester, benzol and their mixtures. The amount of solvent is 0 to 90, preferably 40 to 70 % by weight, relative to the weight of components (a) to (d).

Water-free acids and lyes are used as condensation catalysts for the water-free pre-condensation. Amongst acids available for this purpose are especially the volatile acids such as hydrogen halides or glacial acetic acid, which are possibly dissolved in one of the above-mentioned water-free, organic solvents, or organic acids such as formic acid, acetic acid or propion acid. If alcoholic solutions of volatile acids are used, such as methanolic 1 N HCl, the overall catalyst concentration can, for example, be up to 50 mol-percent; these materials are preferably added as individual portions.

Amongst lyes available for this purpose are inorganic and organic lyes such as ammonium, hydroxide of sodium, potassium or calcium, or tri-alkylamines, where ammonium or tri-alkylamines are especially preferred.

The pre- condensation process is usually carried out at temperatures from -20 to 200°C , preferably from 50 to 150°C , and in particular at the boiling temperature of the solvent.

Pre- condensation can also take place in various ways with water present:

1) Partial Hydrolysis:

Addition of under-stoichiometric amounts of water to the component with the slowest reaction. Subsequently, the components more reactive in hydrolysis are added. The addition of water can take place in a more or less gentle way for component (a), for example

- dissolved in alcohol,
- addition of water via a moist atmosphere,
- creation of water in the reaction solution by formation of ester,
- addition of salt hydrates.

2) Addition of compounds that control hydrolysis, e.g. 2,5-pentanedione, acetic acid, acetoacetic acid ester and similar ones,

3) Addition of materials that control drying, such as oxalic acid, formamide and similar ones.

Possibly, one can at first pre-condense part of one, several or all basic components, then mix the remaining basic components and subsequently co-condense hydrolytically or non- hydrolytically.

Generally, pre-condensation is carried out to the extent that the resultant pre-condensate still has a liquid consistency.

The oligomeric or low-molecular, partially hydrolyzed and condensed inorganic-organic pre-condensate can then be isolated and dissolved in an organic solvent to a composition with a defined viscosity. Higher alcohols, esters, e.g. acetic acid ethyl ester or acetic acid amyl ester, toluol, chloroform, acetone and others, are suitable solvents. The viscosity of the coating composition can be set to a value in the range of 5 to 80mPa*s, which is dependent on the selected coating procedure. The amount of solvent is usually 20 to 95, preferably 40 to 80 % by weight, relative to the weight of the pre-condensate.

Furthermore, auxiliary materials can be added,

such as	Filler materials	0 - 50 % by weight
	Viscosity control agents	0 - 15 % by weight
	Conserving agents	0 - 2 % by weight
	Pigments	0 - 2 % by weight
	Auxiliary process and wetting agents	0 - 5 % by weight
	Stabilizers	0 - 5 % by weight
	Inhibitors	0 - 5 % by weight

(each relative to the overall weight of components (a) to (d)), which allow an individual consistency and color adjustment of the mixtures.

The solutions obtained in this manner are then applied to the dental materials or teeth to be coated, by spraying, immersion or brushing on. The preferred method is either immersion or brushing on. It may be that it is advisable to apply several coats once the solvent has evaporated.

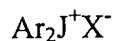
Subsequently, at temperatures between 36° and 120°C, a thermal post-treatment is carried out for just a few minutes up to several hours to reinforce the coating. If organofunctional silanes with ethylenically unsaturated or epoxy-functional groups are present, they can be pre-reinforced via cationic or radical polymerization before further poly-condensation will also occur at room temperature and over a longer time span. In particular it is possible, for the case of functional silanes with ethylenically unsaturated groups, to achieve an initial reinforcement of coatings by radical polymerization, in particular by photo-polymerization. For this purpose, cationic or radical initiators are added to these compositions. Suitable as cationic initiators are for example aryl-diazonium salts, diaryl iodonium salts, triaryl sulphonium salts as well as metallocene[?]-type complex salts. A preferred initiator class for these purposes in terms of the invention are the metallocene[?]-type complex salts, in particular the compound (I):

[diagram]

PF₆

(I)

A further preferred initiator class for cationic polymerization are the diaryl iodonium salts as per formula:



where Ar is a possibly substituted arene[?], e.g. benzol, toluol, xylol, ethyl benzol, methoxy benzol, naphthalene, 1,2-dihydro-naphthalene, phenanthrene, anthrathene, 9,10- dihydro-anthrathene, diphenylene, biphenyl, cumol; and where X^- is a complex anion, e.g. BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , preferably BF_4^- and PF_6^- . Particularly preferred are diphenyliodonium-tetrafluoroborate, ditoluyliodonium-tetrafluoroborate, ditoluyliodonium-hexafluorophosphate and di-t-butylphenyliodonium-tetrafluoroborate. Further suitable diaryl iodonium salts are mentioned in "UV-Curing", Science and Technology, edited by S. Peter Pappas, Technology Marketing Corporation, Norwalk, USA, 06851 (1980).

Examples of suitable formation agents for radicals are organic peroxides, e.g. diacylperoxides such as benzol peroxide and lauroyl peroxide; keto peroxides and cyclohexanon peroxide, hydrocarbon peroxides such as tertiary butylhydro-peroxide, cumolhydro-peroxide and decahydro-naphthalene-hydroperoxide; dihydrocarbon peroxides such as di-tertiary butyl peroxide and dicumyl peroxide; perketals such as 1,1-di-tertiary butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan; perester such as tertiary butyl perbenzoate, tertiary butylperoxy-isopropyl percarbonate, tertiary butylperpivalate, tertiary butylperoctoate, tertiary butylcyclohexyl percarbonate and tertiary butylpermaleinate as well as acetylcyclohexansulphonyl peroxide. Also suitable are common azo-initiators such as azobisisobutyro-nitrile.

All photo- initiators known for hardening light-curing synthetics can be considered as photo- initiators. Suitable photo- initiators that trigger polymerization after radiation by UV or visible light are for example benzoinealkyl ether, benzilmonoketals, acylphosphine oxides or aliphatic and aromatic 1,2-diketo-compounds (e.g. camphor chinon).

For accelerating polymerization, so-called activators such as amines or organic phosphites can be added together with the photo-initiators.

The exposure to light of the applied material takes place in the usual equipment-supported manner. It is to be born in mind, though, that the light source has to be compatible with the photo-initiator used, i.e. that the wave length of the emitted light corresponds to the absorption behavior of the photo-initiator. Mixtures of photo-initiators covering a wide absorption range make the process a little more independent of the light source to be used in a particular case.

The initiators are preferably applied in amounts of 0.05 to 3 % by weight relative to the weight of the unsaturated compounds occurring in the compositions.

The cured coatings are resistant against plaque deposits. They are also characterized by homogenous surfaces and do not affect the color of the base material because they are transparent. They are scratch, abrasion and hydrolysis resistant, and offer a good surface hardness.

The coatings as per the invention are suitable for the coating of teeth as well as tooth replacement parts which, in an oral environment, are subject to deposits of dental plaque. The coatings are especially suitable for synthetic materials such as prosthesis base plates, partial prosthesis, artificial teeth, composite fillings, synthetic inlays and, in particular, synthetic facings.

In a special embodiment of the invention, the pre-condensates in terms of the invention can also be mixed with ethylenically unsaturated, co-polymerisable monomers which are homogeneously miscible with the pre-condensate or can be dissolved therein. Suitable monomers are, for example, (meth)acryl acid and its salts, preferably the alkali metal salts such as sodium salt; (meth)acryl acid ester such as methyl(meth)acrylate, ethyl(meth)acrylate, butyl(meth)acrylate, cyclohexyl(meth)acrylate, glycidyl(meth)acrylate, ethyleneglycolmono(meth)acrylate, diethyleneglycolmono(meth)acrylate, triethyleneglycolmono(meth)acrylate, allyl(meth)acrylate, 2-hydroxypropyl(meth)acrylate, 3-hydroxypropyl(meth)acrylate, 2-dimethylaminoethyl(meth)acrylate and 3-methoxy-2-hydroxypropyl(meth)acrylate; (meth)acryl acid amides such as (meth)acrylamide, N-methylol(meth)acrylamide, dimethyl(meth)acrylamide; allyl compounds such as allyl alcohol and allylglycidyl ether; N-vinylpyrrolidone and styrene. Especially preferred amongst these monomers are alkyl(meth)acryl acid ester, alkoxyalkyl(meth)acryl acid ester and hydroxyalkyl(meth)acryl acid ester with 1 to 6 carbon atoms in the alkyl and alkoxy groups respectively as well as N-vinylpyrrolidone. The amount of monomers can be 1 to 50 % by weight, preferably 10 to 30 % by weight, relative to the overall weight of pre-condensate and monomers.

The polymerization or co-polymerization can possibly be carried out with one or several unsaturated compounds present as cross-linking agents. Particular examples of suitable cross-linking agents are ethyleneglycoldi(meth)acrylate, diethyleneglycoldi(meth)acrylate, triethyleneglycoldi(meth)acrylate, butyleneglycoldi(meth)acrylate, neopentylglycoldi(meth)acrylate, pentaerythritetri(meth)acrylate, pentaerythritetetra(meth)acrylate, allyl(meth)acrylate, trimethylolpropantri(meth)acrylate, divinylbenzol and diallylphthalate.

Suitable are also the long-chained monomers as per US patent 3,066,112 on the basis of bisphenol-A and glycidylmeth-acrylate or its derivatives formed by the addition of isocyanates. Suitable are also compounds of the type bisphenol-A-diethyl(meth)acrylate and bisphenol-A-dipropyl(meth)acrylate. In addition, the derivatives, mentioned above, of the bisphenol-A types extended with alkoxide units are suitable, such as diacryl or dimethacryl acid esters of bis(hydroxy)polyalkoxy-bisphenol-A derivatives for example.

Suitable in addition to the above are also the diacryl or dimethacryl acid esters of bis(hydroxy)methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans and the derivatives of bis(hydroxy)methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans extended with alkoxide, as mentioned in the German patent 2,816,823. The reaction products from diisocyanates and hydroxyalkyl(meth)acrylates can also be used, as described in the German patent application 23,12,559.

The amount of cross-linking agent is preferably 1 to 50 mol-%, in particular 10 to 30 mol-%, relative to the overall mol quantity of monomers.

Dependent on the selection of the curing conditions, initiators of the above-mentioned type are added to the monomers in the proportion of materials also mentioned above. The application of the coatings and their curing then takes place in the manner described above.

For a special embodiment of the invention, mono or polyfunctional vinyl ethers and vinyl esters, for example, are suitable as cationically curable resins or cationically polymerisable monomers. Suitable vinyl ethers are trimethylolpropan-trivinyl-ether, ethyleneglycol-divinyl-ether and cyclic vinyl ethers. Especially suitable is triethyleneglycol-divinyl-ether.

Generally well-suited compounds are the vinyl esters and vinyl ethers of polyfunctional alcohols, whereby the use of polyethylene and polypropylenglycols with vinyl ether end groups is particularly preferred.

In addition, cationically polymerisable, heterocyclic compounds such as epoxides are well suited. Here, preference is given to the use of glycidyl ethers of mono or polyvalent alcohols such as the diglycidyl ethers of bisphenol-A. For the set-up of a high reactivity, the diepoxides and polyepoxides of aliphatic compounds are particularly well suited, namely the glycidyl ethers and β -methylglycidyl ethers of cycloaliphatic diols and polyols.

Furthermore, glycidyl esters of carbon acids, in particular of dicarbon and polycarbon acids can be used as glycidyl compounds, for example the glycidyl esters of succinic acid, adipic acid, phthalic acid.

Examples of particularly reactive glycidyl compounds are the diepoxides of vinylcyclohexanes and of dicyclopentadiens as well as 3-(3',4'-epoxycyclohexyl)-8,9-

epoxy-2,4-dioxy-spiro-(5,5)undecan and 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexylcarboxylate.

Preferred epoxide resins are possibly pre-extended and/or pre-polymerized diglycidyl ethers of bivalent phenols or bivalent aliphatic alcohols with two to four C atoms. Especially preferred is the use of pre-extended diglycidyl ethers of 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane.

MANUFACTURING EXAMPLES

Example 1

13.68g of tetraethoxy-titanate are dissolved in a 50mL mixture of toluol and ethanol (1:1) and 0.6mL of glacial acetic acid are added. This mixture is stirred for 0.5h at 50°C. Separately from this, 30.28g of diphenylsilandiol are dissolved in a mixture of toluol and ethanol (1:1). At a temperature of 50°C and while constantly stirring it, this solution is slowly let drip into the tetraethoxy-titanate solution and subsequently heated to 75°C for 1h under reflux conditions. The solution is cooled down to room temperature, a mixture of 10mL of water and 10mL of ethanol is added in droplets while being stirred and stirring continues for 1h at room temperature. At a reduced pressure, solvent and water are removed at 60°C. The result is a yellowish, transparent, viscous pre-condensate.

Example 2

13.8g of diphenyldichlor-silane are dissolved in 17.1mL of ethanol, 6.8g of methylvinylchlor-silane in 8.4mL of ethanol and 0.53g of tetraethoxy-titanate in 1.5mL of ethanol. These ethanolic solutions are combined and heated for 2h at 78°C

under reflux conditions. Then, 7.2mL 0.01n[?] of hydrochloric acid are added slowly in droplets at 70°C, and this preparation is kept at this temperature for 0.5h. The solvent and water are removed under a slight vacuum. The remaining silane is dissolved in acetic acid to a 10% solution and 0.2g of dibenzoyl peroxide are added. The coatings were dried at temperatures between 60 and 120°C.

Example 3

13.1g of diphenyldichlor-silane are dissolved in 15.8mL of ethanol, 6.5g of methylvinylchlor-silane in 7.9mL of ethanol and 1.53g of tetraethoxy silane in 3.0mL of ethanol. These solutions are combined and heated for 2h at 78°C under reflux conditions. Then, 7.2mL 0.01n[?] of hydrochloric acid are added slowly in droplets at 70°C, and this preparation is kept at this temperature for 0.5h. The solvent and water are distilled out under a slight vacuum. The silane is dissolved in acetic acid to a 10% solution and 0.2g of dibenzoyl peroxide are added. The coatings were dried at temperatures between 60 and 120°C.

Example 4

10.4g of methacryloxypropyltrimethoxy silane and 3.8g methyltrimethoxy silane are mixed at room temperature and 5.75g of butylate-secondary-butylate are added in droplets while being stirred. This mixture is stirred for 10 min. and cooled down to 15°C. Then, 0.84mL of water are slowly added in droplets, stirred for 10 min. and the solution is cooled down to 10°C. Subsequently, 1.68mL of water are slowly added in droplets and, after 15 min. of stirring, a further 5mL of water are added. This product is stirred for 2h. The result is a clear solution from which the solvent is distilled off under a slight vacuum. The remaining product is dissolved in 50mL of acetic ester and the

ester is distilled off in several stages. Finally, a solution of this silane in 50mL of acetic ester is used for coatings. The coatings were dried at 90°C.

Example 5

20g of tetraethoxy silane are dissolved in 50mL of ethanol (1:1) and 0.6mL of glacial acetic acid are added. This mixture is stirred for 30 min. at 50°C and a solution of 26.2g diphenylsilanediol is added in a mixture of toluol and ethanol (1:1). At 50°C and while constantly stirring it, this solution is let drip into the tetraethoxy silane solution and subsequently heated to 75°C for 1h under reflux conditions. The solution is cooled down to room temperature, a mixture of 10mL of water and 10mL of ethanol is added while being stirred and stirring continues for 1h at room temperature. At a reduced pressure, solvent and water are removed at 60°C. The result is a colorless, transparent, viscous polymer that can be used for coating purposes.

APPLICATION EXAMPLES - EXAMINING DEPOSITS OF PLAQUE

Example 6

3.5g of the pre-condensate from Example 1 are dissolved in 6.5g of toluol. With a brush, a thin coating is applied to the collocryl-B test piece and dried for 24h at 95°C. The result is a crystal clear, firmly adhering coating.

Example 7

The solution prepared in Example 2 is brushed onto the test piece and cured for 12h at 80°C.

Example 8

The solution prepared in Example 4 is mixed with 0.1g of camphor chinon as well as 0.2g of 2-dimethylaminoethylmethacrylate. After applying the coating to the test piece, it is dried for 10 min. at 40°C. With a commercially available cold light unit (EliparII, by ESPE), the coating is cured by exposing it for 40 seconds.

Measuring Principle:

Coated synthetic test pieces were worn by patients for 3 days. Subsequently, the plaque accumulation relative to the coating process was determined by weighing the test pieces.

Material:

PMMA (test piece made of synthetic prosthesis material callocryl-B)

Test piece dimensions: 5 x 7 x 1 mm

Method:

The test pieces were coated in accordance with the invention, dried in a desiccator for obtaining a constant weight and weighed on precision scales. Subsequently, the test pieces were fitted to a carrier in the upper jaw of three subjects (1 female, 2 male, average age 21 years) and worn for 3 days. The carriers were not specially cleaned, just roughly rinsed with water after meals. After the test period, the test pieces were taken off the carrier, dried for 24 hours in the desiccator and weighed again. Table 1 shows the plaque accumulation relative to the coating process in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Comparative example V1: Test piece not coated

Comparative example V2: Test piece coated with conventional prosthesis lacquer based on acrylate (Palaseal, by Kulzer).

Results: Plaque Accumulation [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

Subject	V1	V2	Example 6	Example 7	Example 8
I	1.94	1.74	0.47	0.68	0.42
II	1.87	1.68	0.31	0.55	0.38
III	1.98	1.81	0.53	0.48	0.78
Average Values	1.93	1.74	0.44	0.57	0.54

The examples based on the invention show a strongly reduced plaque accumulation when compared to the uncoated test piece (V1).

By contrast, a conventional surface sealing based on an acrylate lacquer does not show a significant reduction of plaque accumulation when compared with uncoated test pieces. Furthermore, the interesting fact emerged that the minor plaque deposits on the test pieces coated in accordance with the invention could be removed very easily while deposits adhered firmly to the comparative test pieces.

In practical terms, this effect is of particular importance because, contrary to current technology, these minor deposits accumulated on coatings as per the invention could be removed easily with a tooth brush.

THE CLAIMS

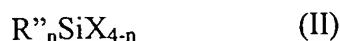
1. Use of compositions comprising

- (a) at least one compound, soluble in the reaction medium, of formula (I)



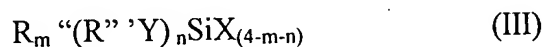
wherein M stands for Ti, Zr, Si, Ge, Sn or Al, R stands for halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or a chelate ligand and x is the valency of M, as well as

- (b) an organic silane of formula (II)



wherein R'' stands for alkyl, alkenyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, aryl alkenyl, alkenyl aryl, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or –NH groups, X stands for hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or the group –NR₂' (R' = hydrogen and/or alkyl) and n has the valency 1, 2 or 3, and/or

- (c) an organofunctional silane of formula (III)



wherein R'', X and n have the above meanings, R'' ' stands for alkylene, phenylene, alkylene phenylene, or alkenylene, which residues can be interrupted by oxygen atoms or sulphur atoms or –NH groups, Y stands for halogen atoms, hydroxy, mercapto, polyol, e.g. glycol or glyceryl, possibly substituted amino, quaternary ammonium, amide, polyamide, aldehyde, keto,

carboxy, carboxylic acid alkyl ester, sulphonic acid, phosphoric acid, epoxy, acryloxy or methacryloxy groups and m has the valency 1,2 or 3 for the manufacture of coatings for teeth and tooth replacement parts.

2. The use as per Claim 1 characterized in that the compositions comprise 1 to 99, preferably 20 to 90, in particular 40 to 80 mol-% of component (a) and correspondingly 1 to 99, preferably 10 to 80, in particular 40 to 60 mol-% of component (b) or the compositions comprise 1 to 99, preferably 20 to 90, in particular 40 to 60 mol-% of component (a) and correspondingly 1 to 99, preferably 10 to 80 and in particular 20 to 60 mol-% of component (c) or the compositions comprise 1 to 98, preferably 20 to 80, in particular 40 to 60 mol-% of component (a), 1 to 98, preferably 10 to 75 and in particular 15 to 50 mol-% of component (b), and 1 to 40, preferably 5 to 30 and in particular 10 to 25 mol-% of component (c).
3. The use as per Claim 1 characterized in that the compositions additionally comprise (d) a low-volatile oxide, soluble in the reaction medium, of an element of the main groups Ia to Va or the secondary groups IVb or Vb of the periodic system, with the exception of titan, zircon, silicon, germanium, tin and aluminum, or, under the reaction conditions, a low-volatile oxide forming compound of one of these elements, soluble in the reaction medium.
4. The use as per Claim 3 characterized in that the compositions comprise 0.1 to 50, preferably 0.5 to 30 and in particular 2 to 20 % by weight of component (d), relative to the overall weight of the basic components (a) to (d).

5. The use as per Claims 1 to 4 characterized in that the basic components (a), (b) and/or (c) and possibly (d) are pre-condensed in the desired material proportions, possibly with the use of suitable catalysts, the pre-condensate is then isolated and dissolved in an organic solvent for the manufacture of coating solutions of a viscosity of about 5 to 80 MPa*s.
6. The use as per Claim 5 characterized in that the coatings are mixed with an ethylenically unsaturated, co-polymerisable monomer, which is homogeneously miscible with the pre-condensate solution or soluble therein, and a suitable initiator.
7. The use as per Claim 5 characterized in that the amount of ethylenically unsaturated monomers/cross-linking agents are 1 to 50, preferably 10 to 30 % by weight, relative to the overall weight comprising the pre-condensate and the ethylenically unsaturated monomers/cross-linking agents, and the amount of initiator is 0.05 to 3 % by weight, relative to the weight of the ethylenically unsaturated monomers/cross-linking agents.
8. Use of the coating solutions obtained as per Claims 5 to 7 for the manufacture of coatings for teeth and tooth replacement parts characterized in that the coating solutions are applied to the teeth or tooth replacement parts and subsequently cured at temperatures ranging from room temperature to 120°C, and if necessary by radiation with visible light or UV light.

9. Use as per Claim 8 characterized in that the coating solutions are applied to tooth replacement parts made of synthetics.
10. Use as per Claim 9 characterized in that the coating solutions are applied to synthetic facings.

International Search Report

[In English]

Annex to International Search Report

[In English]

International Search Report

[Translated into English on p. 27]

International Search Report [continued]

[Translated into English on p. 27]

Annex to International Search Report

[Translated into English on p. 28]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.